

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 947 493 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
06.10.1999 Patentblatt 1999/40

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C07C 45/62, C07C 47/21,  
B01J 8/20, B01J 8/22

(21) Anmeldenummer: 99105126.9

(22) Anmeldetag: 26.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

- Aquila, Werner, Dr.  
68309 Mannheim (DE)
- Fuchs, Hartwig  
67063 Ludwigshafen (DE)
- Wegner, Günter, Dr.  
67354 Römerberg (DE)
- Stroezel, Manfred  
68549 Ilvesheim (DE)

(30) Priorität: 02.04.1998 DE 19814879

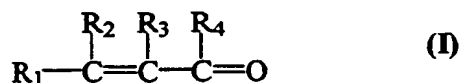
(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(74) Vertreter:  
Isenbruck, Günter, Dr. et al  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-  
Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
68165 Mannheim (DE)

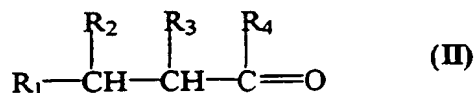
(72) Erfinder:  
• Bröcker, Franz Josef, Dr.  
67061 Ludwigshafen (DE)  
• Kaibel, Gerd, Dr.  
68623 Lampertheim (DE)

### (54) Verfahren zur selektiven Flüssigphasenhydrierung von alpha,beta-ungesättigten Carbonylverbindungen

(57) Es wird ein Verfahren zur selektiven Flüssigphasenhydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel I,



in der  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder ein organischer Rest,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe ist, zu gesättigten Carbonylverbindungen der Formel II



mit Wasserstoff in Gegenwart eines pulverförmigen Palladium- und/oder Rhodiumkatalysators und einer organischen Base vorgeschlagen. Das Verfahren wird in einem gepackten Blasensäulenreaktor (1, 2) mit Produktrückführung (11, 17) und Wasserstoffkreisgas (4,

15, 16) durchgeführt. Es eignet sich besonders zur selektiven Hydrierung von Citral zu Citronellal.

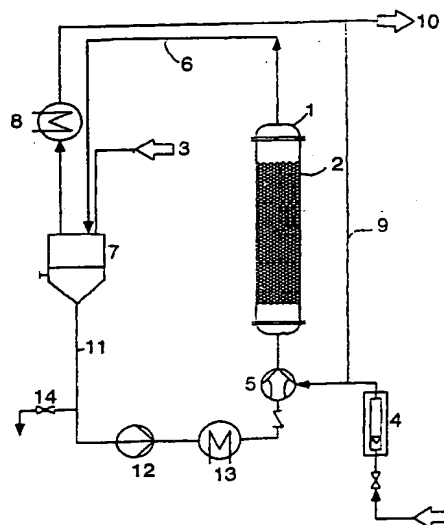
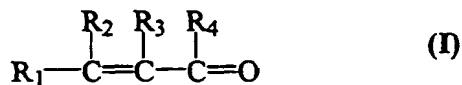


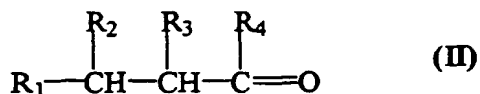
FIG.1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Flüssigphasenhydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen der Formel I



zu den entsprechenden gesättigten Carbonylverbindungen der Formel II



mit Wasserstoff in Gegenwart eines pulverförmigen Palladium- und/oder Rhodiumkatalysators und einer organischen Base. Speziell betrifft die Erfindung die selektive Hydrierung von Citral zu Citronellal.

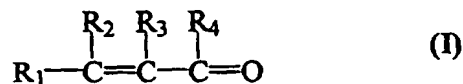
[0002] Selektive Hydrierverfahren von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Wasserstoff in der Flüssigphase werden beispielsweise in DE-A-21 14 211 und DE-A-28 39 474 beschrieben. In beiden Verfahren wird diskontinuierlich in Gegenwart eines Palladiumkatalysators und einer Base gearbeitet, wobei nach dem Verfahren der DE-A-28 39 474 mit 15 bis 50 Gew.-% eines tertiären Amins, bezogen auf das Edukt, die Selektivität sowie die Raumzeitausbeute der Hydrierungsreaktion verbessert werden.

[0003] Auch mit dieser Verbesserung sind die Reaktionszeiten dennoch unbefriedigend. Sie können zwar durch Verwendung größerer Mengen des Palladiumkatalysators verkürzt werden, dies ist jedoch wegen der hohen Katalysatorkosten unwirtschaftlich, zudem sind größere Katalysatormengen im Hinblick auf die Probleme der Handhabung von Feststoffen nachteilig. Auch ist eine erfolgreiche Regenerierung des desaktivierten Katalysators im allgemeinen nicht möglich.

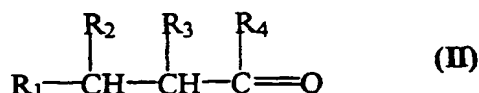
[0004] Aufgabe der Erfindung ist es daher,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen der Formel (I) auf wirtschaftlichere Weise zu den entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen der Formel (II) zu hydrieren. Dabei sollen die Raumzeitausbeute verbessert und die Investitionskosten reduziert werden.

[0005] In einer Ausgestaltung ist Aufgabe der Erfindung, ein wirtschaftlicheres Verfahren zur Hydrierung von Citral zu Citronellal zur Verfügung zu stellen.

[0006] Die Lösung geht aus von einem Verfahren zur selektiven Flüssigphasenhydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel I,



in der  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder ein organischer Rest,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe ist, zu gesättigten Carbonylverbindungen der Formel II



mit Wasserstoff in Gegenwart eines pulverförmigen Palladium- und/oder Rhodiumkatalysators und einer organischen Base. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in einem gepackten Blasensäulenreaktor mit Produktrückführung und Wasserstoffkreisgas durchgeführt wird.

[0007] Es wurde gefunden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtverfahrens, die Diffusion des gasförmigen Wasserstoffs an die Katalysatorgrenzfläche, dadurch beschleunigt werden kann, daß das Verfahren in einem gepackten Blasensäulenreaktor mit Produktrückführung und Wasserstoffkreisgas durchgeführt wird. Mit fortschreitender Reaktion verarmt die Flüssigkeit in der Nähe der Katalysatorgrenzfläche an Wasserstoff. Dieser wasserstoffarme Film an der Katalysatorgrenzfläche kann nun, durch erfindungsgemäße Verwendung eines gepackten Blasensäulenreaktors mit Produktrückführung und Wasserstoffkreisgas, umgewirbelt werden, so daß ein Austausch mit wasserstoffgesättigter Flüssigkeit von außerhalb ermöglicht wird. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die verstärkte Relativbewegung der Katalysatorteilchen gegenüber der Flüssigphase und den Wasserstoffgasblasen, die durch Abbremsungen und kurzzeitiges Festhalten der Katalysatorteilchen an den Kanalwänden der Packung bewirkt wird. Durch die verbesserte Hydrodynamik wird der Katalysator besonders gut ausgenutzt.

[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren ist grundsätzlich auf alle  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen der Formel (I) anwendbar, wobei durch die verkürzte Reaktionszeit die Selektivität bezüglich der Hydrierung der Doppelbindung, d. h. der Teilreaktion mit der größeren Geschwindigkeitskonstanten verbessert wird. In einer bevorzugten Ausgestaltung wird das Edukt Citral zu Citronellal umgesetzt.

[0009] Der pulverförmige Palladium- und/oder Rhodiumkatalysator kann als Vollkatalysator oder Trägerkatalysator eingesetzt werden, wobei als bevorzugte Trägermaterialien Kohlenstoff, Zirkoniumdioxid oder

Titandioxid verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist es, Katalysatorträger mit einer mittleren Korngröße von 0,1 bis 300 µm, vorzugsweise 0,5 bis 100 µm, einzusetzen. Diese Katalysatorpartikel führen mit ihrer hohen volumenbezogenen Oberfläche zu guten Raumzeitausbeuten, denn sie können beim Durchströmen der Öffnungen und Kanäle der Packungen im Blasensäulenreaktor Relativbewegungen zur Flüssigphase und zu den Wasserstoffgasblasen ausführen.

[0010] Die Hydrierung wird in einem gepackten Blasensäulenreaktor durchgeführt. Besonders geeignet sind Packungen mit Öffnungen oder Kanälen, deren hydraulischer Durchmesser 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, beträgt. Der hydraulische Durchmesser wird definiert als Quotient des vierfachen Querschnitts der Öffnung und deren Umfang. Die suspendierten Katalysatorteilchen werden in den Öffnungen oder Kanälen der Packung durch Kollisionen mit den Kanalwandungen sowie durch kurzes Festhalten abgebremst. Es wurde festgestellt, daß bei hydraulischen Durchmessern im oben angegebenen Bereich ein Anteil von etwa 15 bis 16 Gew.-% des Katalysators im zeitlichen Mittel auf den Packungswandungen festgehalten wird.

[0011] Dieser Effekt kann durch Erhöhung der Oberflächenrauigkeit der Wandungen noch verbessert werden. Bevorzugt werden Wandmaterialien mit Oberflächenrauigkeiten im Bereich des 0,1 bis 10fachen, vorzugsweise des 0,5 bis 5fachen der mittleren Korngröße der suspendierten Katalysatorteilchen. Besonders geeignet sind metallische Wandmaterialien, deren Oberfläche einen Mittenrauhwert  $R_a$  nach DIN 4768/1 von 0,001 bis 0,01 mm aufweisen.

[0012] Als Packungsmaterialien können metallische Werkstoffe, Kunststoffe, Keramik und/oder anorganische Fasern, insbesondere Kohlenstoff oder Asbestersatzstoffe, verwendet werden.

[0013] Die Packungen können als Folien, Gestricke oder Gewebe ausgebildet sein, wie sie grundsätzlich, d.h. ihrer geometrischen Form nach, bereits aus der Destillations- oder Extraktionstechnik bekannt sind. Derartige Packungselemente, die den Vorteil eines geringen Druckverlusts bieten, sind zum Beispiel Drahtgewebepackungen der Bauart Montz A3 und Sulzer BX, DX und EX. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung haben die Packungen jedoch grundsätzlich einen wesentlich, regelmäßig um den Faktor 2 bis 10 kleineren hydraulischen Durchmesser als vergleichbare Einbauten im Bereich der Destillations- oder Extraktionstechnik. Drahtgewebepackungen sind besonders vorteilhaft. Statt Gewebepackungen können aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Packungen aus anderen gewebten, gewirkten oder gefilzten flüssigkeitsdurchlässigen Materialien verwendet werden. Bei weiteren geeigneten Packungen werden ebene Bleche, bevorzugt ohne Perforationen oder andere größere Öffnungen, eingesetzt, beispielsweise entsprechend den Bauarten Montz B1 oder Sulzer Mel-

apak. Vorteilhaft sind auch Packungen aus Streckmetall, zum Beispiel Packungen des Typs Montz BSH. Auch dabei müssen Öffnungen, wie etwa Perforationen, entsprechend klein gehalten werden. Entscheidend für die Eignung einer Packung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nicht deren Geometrie, sondern es sind die für die Stromführung entstehenden Öffnungsgrößen bzw. Kanalbreiten in der Packung.

[0014] Ein bevorzugtes Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Flüssigphase mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 100 bis 500 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h, vorzugsweise 150 bis 300 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h durch den gepackten Blasensäulenreaktor umgepumpt wird.

[0015] Das Wasserstoffkreisgas wird der Flüssigphase mit suspendiertem pulverförmigen Katalysator bevorzugt mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,5 bis 15 cm/s, vorzugsweise 2,5 bis 10 cm/s zugeführt. Die Zuführung des Wasserstoffkreisgases erfolgt bevorzugt über einen Gasstrahlverdichter, der eine intensive Vermischung mit der Flüssigphase und dem darin suspendierten Katalysator bewirkt.

[0016] Die Hydrierung wird bevorzugt bei Wasserstoffpartialdrücken von 1 bis 200 bar, vorzugsweise 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt 1 bis 10 bar, durchgeführt.

[0017] Bevorzugte Reaktionstemperaturen sind 25 bis 150°C, vorzugsweise 50 bis 100°C.

[0018] Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich betrieben werden. Besonders vorteilhaft ist die kontinuierliche Fahrweise. Dabei kann der verbrauchte Katalysator nach dem besonders günstigen Verfahren der Querstromfiltration abgetrennt werden.

[0019] Die Flüssigphase mit suspendierten Katalysator sowie der Wasserstoff werden bevorzugt im Gleichstrom umgepumpt. Besonders vorteilhaft ist, die Edukte von unten einem vertikal stehend angeordneten Blasensäulenreaktor zuzuführen.

[0020] Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Figur und eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen im einzelnen:

Figur 1 die schematische Darstellung einer Anlage für ein diskontinuierliches Verfahren gemäß der Erfindung und

Figur 2 die schematische Darstellung einer Anlage für die besonders bevorzugte kontinuierliche Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung.

[0021] Figur 1 zeigt beispielhaft die schematische Darstellung einer Anlage mit einem diskontinuierlich betriebenen Blasensäulenreaktor 1, der mit einer Packung 2 bestückt ist, deren Geometrie mit jener der Destillationspackung Montz-Pak-Typ A3-1200 vergleichbar ist.

[0022] Zur Durchführung der Hydrierung wird zunächst der Vorratsbehälter 7 über die Befüllleitung 3

mit Edukt, Amin und Suspensionskatalysator gefüllt. Mittels der Kreislaufpumpe 12 wird das Reaktionsgemisch über den Vorheiz 13 und den Gasstrahlverdichter 5 in den Reaktor gepumpt und von dort über die Kreislaufleitung 6 in den Vorratsbehälter 7 zurück. Hier wird der nicht umgesetzte Wasserstoff abgetrennt und über die Kreisgasleitung 9 zur Mischdüse 5 und damit zum Reaktoreingang zurückgeführt und mit der umgepumpten Suspension innig vermischt. Der Wasserstoffverbrauch wird über die Frischwasserstoffleitung 4 kontinuierlich ergänzt. Über die Abgasleitung 10 kann eine bestimmte Menge Abgas gefahren werden, um eine Anreicherung von Inertgasen zu verhindern.

[0023] Nach beendeter Hydrierung wird die Suspension über die Entnahmeleitung 14 abgelassen.

[0024] Die hohe Raumzeitausbeute bei dieser Fahrweise wird dadurch erzielt, daß man die Suspension mit einer Querschnittsbelastung von 100 bis 500 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h, vorzugsweise 150 bis 300 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h, bezogen auf den freien Reaktorschnitt, umpumpt und über den Gasstrahlverdichter 5 den Wasserstoff optimal in der Suspension verteilt.

[0025] Innerhalb der Packungen wird bei dieser Fahrweise eine erhöhte Turbulenz in der begasten Suspension erzeugt. Dabei führen die Katalysatorpartikel gegenüber der Flüssigkeit eine verstärkte Relativbewegung aus, weil sie in den engen Öffnungen und Kanälen der Packungen eine Abbremsung gegenüber der sie umgebenden Flüssigkeit und den aufsteigenden Gasblasen erfahren.

[0026] Fig. 2 stellt die besonders vorteilhafte kontinuierliche Fahrweise dar. Der Reaktor 1 ist mit einer Packung 2 gefüllt und mit einem Flüssigkeits- und Gaskreislauf versehen. Zuerst wird der gesamte Kreislauf mit Suspension, vorteilhaft bereits hydriertes Produkt und Suspensionskatalysator über die Zulaufleitung 3 gefüllt. Mittels der Kreislaufpumpe 12 wird die Suspension über den Vorheiz 8 und die Querstromfiltration 17 der Mischdüse 5 zugeführt. Die Mischdüse stellt einen Gasstrahlverdichter dar, der den Wasserstoff über die Kreisgasleitung 15 und 16 ansaugt und intensiv mit der Suspension vermischt. Ist der Kreislauf so in Betrieb genommen, wird über die Zuleitung 3 das zu hydrierende Edukt zugefahren. Der benötigte Wasserstoff wird mittels einer Druckhaltung über die H<sub>2</sub>-Zuleitung 4 kontinuierlich zugeführt.

[0027] Suspension und Hydrierwasser werden im Reaktor 1 in den Öffnungen und Kanälen der Packungen innigst vermischt, so daß eine entsprechend gute Hydrierung erfolgt. Der Reaktorausgang gelangt über die Leitung 6 in den Abscheider 7. Im Abscheider wird die Gasphase abgetrennt und über die Kreisgasleitung 15 und 16 zum Reaktoreingang zurückgeleitet. Über die Abgasleitung 10 kann eine bestimmte Menge Abgas ausgeschleust werden. Damit wird eine Anreicherung von Inertgasen im Wasserstoff vermieden.

[0028] Der suspendierte Katalysator verbleibt im Reaktorsystem, indem er über den Querstromfilter 17

zurückgehalten wird. Das katalysatorfreie Produkt wird als Permeat über 14 abgeführt.

[0029] Für eine Produktionsanlage mit gepacktem Blasensäulenreaktor gemäß Fig. 2 betragen die Investitionskosten nur ca. 1/4 der Kosten, die für eine herkömmliche Rührkesselanlage gleicher Raumzeitausbeute aufzuwenden sind.

#### Beispiel 1

[0030] In den Reaktor einer Apparatur, die entsprechend der Figur 1 für diskontinuierliche Hydrierungen geeignet ist, wurden fünf Monolithe mit einem Durchmesser von 27 mm und einer Höhe von 5 cm, die aus V<sub>2</sub>A-Gewebe, Werkstoff-Nr.1.4301, mit Kreuzkanalstruktur (Modul 1,0 mm) bestehen, eingefüllt. Das Metallgewebe in Leinenbindung besitzt eine Maschenweite von 0,18 mm und einen Drahtdurchmesser von 0,105 mm. Über einen Befülltrichter wurde die Apparatur mit 550 ml Citralösung, bestehend aus 70 Gew.-% Citral, 27 Gew.-% Methanol und 3 Gew.-% Trimethylamin, sowie 5 g pulverförmigem Palladium/Kohle-Katalysator (5 Gew.-% Pd) beschickt. Letzterer besaß eine Korngrößenverteilung zwischen 0,001 und 0,2 mm mit einem 50% Wert von 0,012 mm, gemessen mit einem Cilas Laserspektrometer nach der Sedimentationsmethode gemäß DIN-Norm 66111. Nach dem Aufpressen von Wasserstoff auf 8 bar über die H<sub>2</sub>-Zuführleitung 4 wurde die Kreislaufpumpe 12 in Betrieb genommen und eine Querschnittsbelastung von 200 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h bezogen auf den freien Reaktorquerschnitt eingestellt. Die Düse des Gasstrahlverdichters saugte dann über die Kreisgasleitung 9 Wasserstoff an und begaste den Reaktor mit einer Gasgeschwindigkeit von 5,5 cm/s. Mittels des Vorheizers 13 wurde die Reaktoreintrittstemperatur auf 70°C gebracht. Während der Hydrierung wurden in bestimmten Zeitabständen Proben aus dem Kreislauf über das Ventil 14 entnommen und gaschromatisch analysiert.

[0031] Nach 2,75 h wurde ein Citralumsatz von 99,5% erreicht und eine Selektivität von 94%. Die Raumzeitausbeute, bezogen auf den Pd/C-Katalysator betrug: 22,4 kg Citral/kg<sub>kat</sub> \*h.

#### Vergleichsbeispiel 1

[0032] In einen 10 l-Rührkessel mit Begasungsrührer wurden 6,9 l Citralösung bestehend aus 70 Gew.-% Citral, 27 Gew.-% Methanol und 3 Gew.-% Trimethylamin, sowie 55 g pulverförmiger Palladium/Kohle-Katalysator (5 Gew.-% Pd) eingefüllt. Die Korngröße des Katalysators entsprach der in Beispiel 1.

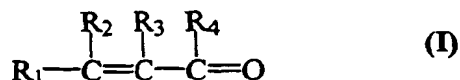
[0033] Nach dem Aufpressen von Wasserstoff und Aufheizen des Kessels auf 70°C wurde unter Rühren mit 800 Umdrehungen pro Minute bei 8 bar H<sub>2</sub> hydriert. Durch Proben, die in bestimmten Zeitabständen genommen und gaschromatographisch untersucht wurden, konnte der Hydrierverlauf analysiert werden. Nach

19 Stunden betrug der Citral-Umsatz 99,7% bei einer Selektivität des Produkts von 92,9%. Die Raumzeitausbeute bezogen auf den pulverförmigen Pd/C-Katalysator betrug:

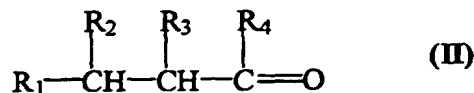
$$3,68 \text{ kg Citral/kg Kat.} \cdot \text{h.}$$

### Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Flüssigphasenhydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel I,



in der  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder ein organischer Rest,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe ist, zu gesättigten Carbonylverbindungen der Formel II



mit Wasserstoff in Gegenwart eines pulverförmigen Palladium- und/oder Rhodiumkatalysators und einer organischen Base, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in einem gepackten Blasensäulenreaktor mit Produktrückführung und Wasserstoffkreisgas durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Packung des Blasensäulenreaktors Öffnungen und Kanäle aufweist, deren hydraulischer Durchmesser 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandungen der Öffnungen oder Kanäle der Packung des Blasensäulenreaktors Oberflächenrauigkeiten im Bereich des 0,1- bis 10-fachen, vorzugsweise des 0,5- bis 5-fachen der mittleren Korngröße der pulverförmigen Katalysatorteilchen aufweisen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandungen der Öffnungen oder Kanäle der Packung des Blasensäulenreaktors metallisch sind und einen Mittenrauhwert  $\text{R}_a$  nach DIN 4768/1 von 0,001 bis 0,01

mm aufweisen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Packung des Blasensäulenreaktors aus metallischen Werkstoffen, Kunststoffen, Keramik und/oder anorganischen Fasern, insbesondere aus Kohlenstoff oder Asbestersatzstoffen hergestellt ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Packung eine Folie, ein Gestrick oder Gewebe ist, wie es grundsätzlich aus der Destillations- oder Extraktionstechnik bekannt ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Palladium- und/oder Rhodiumkatalysator geträgert ist, wobei als Trägermaterial insbesondere Kohlenstoff, Zirkoniumdioxid oder Titandioxid, vorzugsweise mit einer mittleren Korngröße von 0,1 bis 300  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt mit einer mittleren Korngröße von 0,5 bis 100  $\mu\text{m}$ , verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkatalysator 0,01 bis 10 Gew.-% Palladium und/oder Rhodium, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% Palladium und/oder Rhodium, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% Palladium und/oder Rhodium, enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigphase mit einer Lehrsrohrgeschwindigkeit von 100 bis 500  $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ , vorzugsweise 150 bis 300  $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ , umgepumpt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffzufuhr mit einer Lehrsrohrgeschwindigkeit von 0,5 bis 15 cm/s, vorzugsweise 2,5 bis 10 cm/s, bevorzugt mittels eines Gasstrahlverdichters, erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung bei Wasserstoffpartialdrücken von 1 bis 200 bar, vorzugsweise von 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 10 bar, durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung bei Temperaturen von 25 bis 150°C, vorzugsweise von 50 bis 100°C, durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,

dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigphase und der Wasserstoff im Gleichstrom gefördert werden, bevorzugt durch einen vertikal stehenden Blasensäulenreaktor von unten nach oben.

5

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung der Formel (I) Citral ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

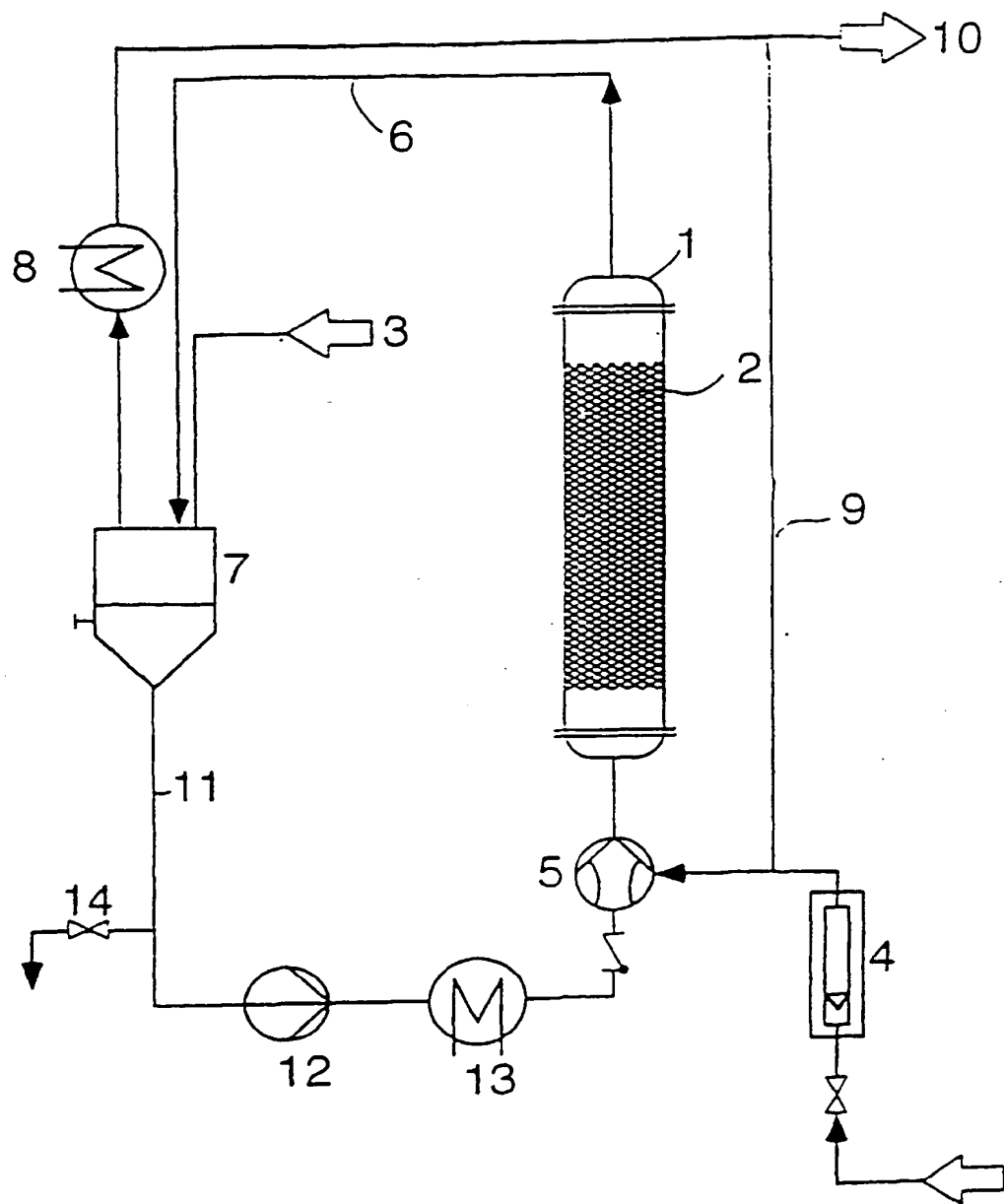


FIG.1

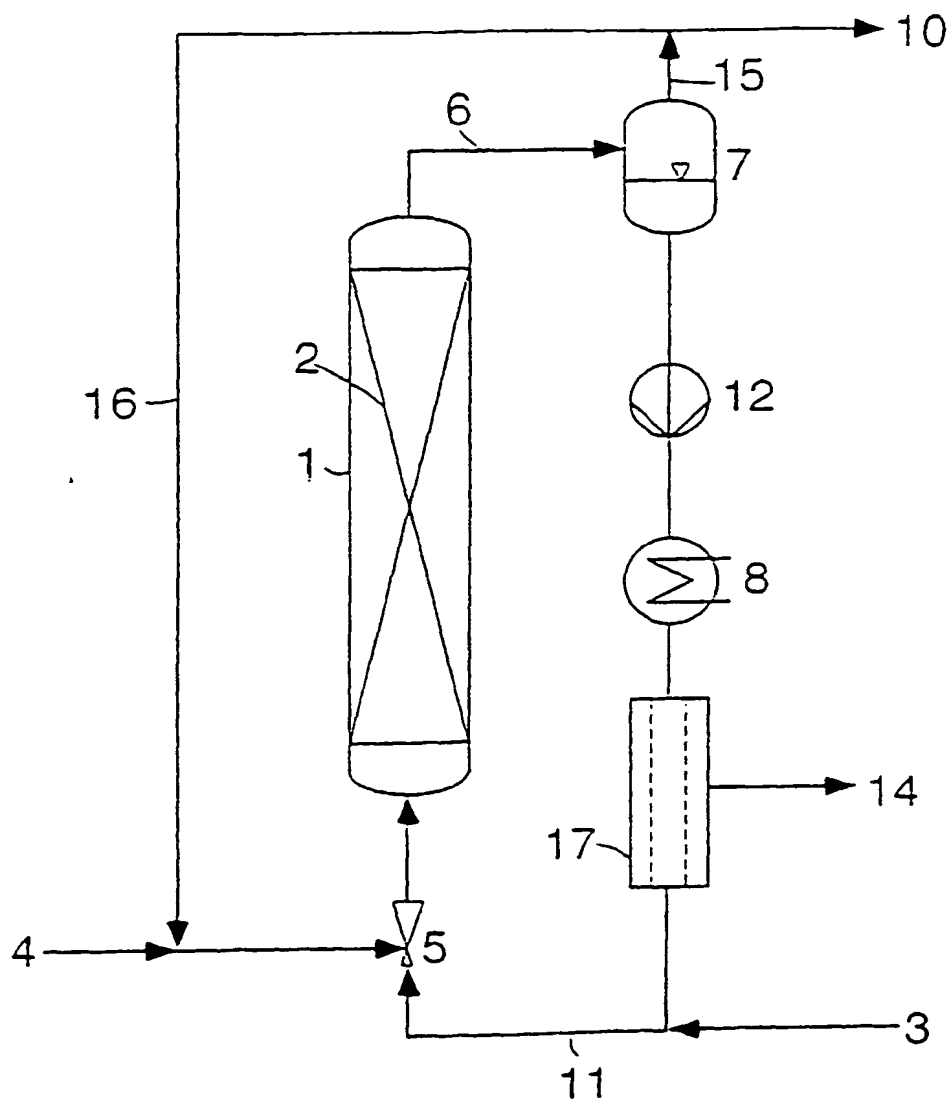


FIG.2





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 5126

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 798 039 A (BASF AG) 1. Oktober 1997 * das ganze Dokument *	1-6, 9, 10, 13, 14	C07C45/62 C07C47/21 B01J8/20 B01J8/22
X	US 4 847 016 A (GOEBEL GERD) 11. Juli 1989 * Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 64: Ansprüche; Abbildung 1 *	1, 5, 10-14	
X	DD 226 872 A (BITTERFELD CHEMIE) 4. September 1985 * Ansprüche; Abbildung 1 *	1	
X	DE 195 30 329 A (BASF AG) 20. Februar 1997 * Ansprüche 1, 2 *	4, 5	
P, X	DE 196 41 707 A (BASF AG) 16. April 1998 * Ansprüche; Abbildung 4 *	1, 5, 6, 9	
X	DE 29 36 362 A (BASF AG) 2. April 1981 * das ganze Dokument *	1, 7, 8, 11, 12, 15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	FR 2 247 445 A (ANVAR) 9. Mai 1975 * Ansprüche *	1, 7, 8	C07C B01J
A	EP 0 024 651 A (BASF AG) 11. März 1981 * Ansprüche *	1, 7, 15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>23. Juni 1999</b>	Prüfer <b>Bonnevalle, E</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EP 0 947 493 A1 (1999 10 05) (1999 10 05)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 5126

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-06-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0798039 A	01-10-1997	DE 19611976 A	02-10-1997
		CA 2201014 A	26-09-1997
		CN 1168812 A	31-12-1997
		JP 10005575 A	13-01-1998
US 4847016 A	11-07-1989	DE 3602525 A	30-07-1987
		BR 8700381 A	08-12-1987
		DE 3779665 A	16-07-1992
		EP 0230971 A	05-08-1987
		JP 62184100 A	12-08-1987
		PH 24192 A	22-03-1990
DD 226872 A	04-09-1985	KEINE	
DE 19530329 A	20-02-1997	EP 0761283 A	12-03-1997
DE 19641707 A	16-04-1998	WO 9815513 A	16-04-1998
DE 2936362 A	02-04-1981	KEINE	
FR 2247445 A	09-05-1975	KEINE	
EP 0024651 A	11-03-1981	DE 2934250 A	19-03-1981
		JP 1697393 C	28-09-1992
		JP 3059051 B	09-09-1991
		JP 56034644 A	06-04-1981
		US 4320228 A	16-03-1982

EPO FORM 1/0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82